


ELECTROLESS GOLD PLATING METHOD

Patent Number: JP11012753
Publication date: 1999-01-19
Inventor(s): YAMASHITA TOMOAKI; YAMAMOTO HIROSHI
Applicant(s): HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent:  JP11012753
Application Number: JP19970164115 19970620
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C18/44
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroless gold plating method good in liq. stability even when continuously used.

SOLUTION: A neutral electroless gold plating soln. consisting of the gold sulfite or chloroaurate as a gold ion source, the sulfite and thiosulfate as a gold complexing agent, the borate as a buffer, the urea-based compd. as a reducing agent, the phenyl compd. as a reduction promoter and a pH regulator is used for continuous plating in this method. In this case, an alkaline soln. consisting of a gold salt or aurate, a sulfite and a thiosulfate and an acidic soln. consisting of a urea compd. and a phenyl compd. as the reduction poromoter are replenished during plating, and the solns. are continuously filtered.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12753

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.⁹

C 2 3 C 18/44

識別記号

F I

C 2 3 C 18/44

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-164115

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月20日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 山下 智章

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 山本 弘

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 無電解金めっき方法

(57) 【要約】

【課題】連続に使用した場合でも液安定性の良い無電解金めっき方法を提供する。

【解決手段】金イオンの供給源として、亜硫酸金塩もしくは塩化金酸塩、金の錯化剤として亜硫酸塩、チオ硫酸塩、緩衝剤としてほう塩酸、還元剤として尿素系化合物、還元促進剤としてフェニル化合物、pH調整剤からなる中性の無電解金めっき液を用いて連続めっき処理する方法であって、金塩もしくは金酸塩と亜硫酸塩及びチオ硫酸塩からなるアルカリ性の溶液と、尿素化合物及び還元促進剤であるフェニル化合物からなる酸性の溶液とを補充しながらめっきを行い、かつ連続に濾過処理を行う金めっき方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】金イオンの供給源として、亜硫酸金塩もしくは塩化金酸塩、金の錯化剤として亜硫酸塩、チオ硫酸塩、緩衝剤としてほう塩酸、還元剤として尿素系化合物、還元促進剤としてフェニル化合物、pH調整剤からなる中性の無電解金めっき液を用いて連続めっき処理する方法であって、金塩もしくは金酸塩と亜硫酸塩及びチオ硫酸塩からなるアルカリ性の溶液と、尿素化合物及びフェニル化合物からなる酸性の溶液とを補充しながらめ

10 っきを行い、かつ連続に濾過処理を行うことを特徴とする無電解金めっき方法。

【請求項 2】濾過処理を、槽中の液の容積に相当する容積を濾過した時を 1 ターンとし、1 ターン～26 ターン/h の能力がある濾過機によって行うことを特徴とする請求項 1 に記載の無電解金めっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無電解金めっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の無電解金めっき液の中でも、シアンを含まず中性あるいは弱アルカリ性でめっきを行う無電解金めっき液が、例えば、特開平 3-104877 号公報により知られている。また、金めっきを多く行っているため、金イオンの減量に見合う量を供給する必要があるが、通常は金イオンを含む溶液をめっき液に追加する。このような金イオンを補充する液として、金塩と亜硫酸塩及びチオ硫酸塩からなるアルカリ性の溶液を用いる。まためっき反応によって、還元剤及び還元促進剤が消費

されるので、これも還元剤である尿素化合物及び還元促進剤であるフェニル化合物からなる酸性の溶液を補充する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したような無電解金めっき液は、pH が中性付近であるため、還元促進剤であるフェニル化合物は徐々に自己分解し、その生成物がめっき液中で金イオンを還元するため、金属微粒子として液中に浮遊し、さらに金イオンとの置換反応により、再びイオン化するという悪環境を繰り返しながら

40 液の分解が進行する課題があった。

【0004】また、めっき液を連続に使用した場合、上述のような金イオンと還元剤及び還元促進剤の補充、すなわちアルカリ性の溶液と酸性の溶液を添加するため、アルカリ性の溶液によりフェニル化合物が自己分解し、酸性の溶液により亜硫酸塩とチオ硫酸塩とからなる金錯体が分解するため、金属微粒子として液中に浮遊し、上記と同様の課題があった。

【0005】そこで、本発明は、連続に使用した場合でも液安定性の良い無電解金めっき方法を提供することを

目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の無電解金めっき方法は、金イオンの供給源として、亜硫酸金塩もしくは塩化金酸塩、金の錯化剤として亜硫酸塩、チオ硫酸塩、緩衝剤としてほう塩酸、還元剤として尿素系化合物、還元促進剤としてフェニル化合物、pH調整剤からなる中性の無電解金めっき液を用いて連続めっき処理する方法であって、金塩もしくは金酸塩と亜硫酸塩及びチオ硫酸塩からなるアルカリ性の溶液と、尿素化合物及びフェニル化合物からなる酸性の溶液とを補充しながらめ

10 っきを行い、かつ連続に濾過処理を行うことを特徴とする。

【0007】本発明の金イオンの供給源としては、亜硫酸金塩もしくは塩化金酸塩を使用し、亜硫酸金塩には、亜硫酸金ナトリウムや亜硫酸金カリウム、塩化金酸塩には、塩化金酸ナトリウムや塩化金酸カリウムを使用することができる。金濃度は、金イオンとして $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の範囲で使用することが好ましく、金イオン濃度が、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 未満では、金析出速度が著しく遅く、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ を超えると、めっき特性が変化せず、経済的でない。

20 【0008】金の錯化剤には、亜硫酸塩及びチオ硫酸塩を使用し、亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸カリウムを使用することが好ましく、この亜硫酸塩の濃度は $0.08 \text{ mol/l} \sim 1.20 \text{ mol/l}$ の範囲で使用することが好ましい。亜硫酸塩の濃度が 0.08 mol/l 未満では、めっき液が不安定になり液が分解し、 1.20 mol/l を超えると、完全に溶解せずめっき液が白濁する。チオ硫酸塩としては、チオ硫酸ナトリウムやチオ硫酸カリウムを使用することが好ましく、チオ硫酸塩の濃度は $0.01 \text{ mol/l} \sim 0.60 \text{ mol/l}$ の範囲で使用することが好ましい。チオ硫酸塩の濃度が 0.01 mol/l 未満では、めっき液が不安定になり液が分解し、 0.60 mol/l を越えると完全に溶解せず、めっき液が白濁する。

40 【0009】緩衝剤としては、ほう酸塩を使用し、四ほう酸ナトリウムや四ほう酸カリウムを使用することが好ましく、ほう酸塩の濃度は $0.02 \text{ mol/l} \sim 0.20 \text{ mol/l}$ の範囲で使用することが好ましい。ほう酸塩の濃度が 0.02 mol/l 未満では、緩衝剤としての効果が弱く、めっき液の pH も変動し易く、また、 0.20 mol/l を越えると完全に溶解せず、めっき液が白濁する。

【0010】還元剤としては、尿素系化合物を使用し、チオ尿素、メチルチオ尿素、あるいはジメチルチオ尿素を使用することが好ましく、尿素系化合物の濃度は、 $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \sim 7.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の範囲で使用することが好ましい。尿素系化合物の濃度が $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 未満では、金析出速度が著しく遅く、 $7.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ を超えると、めっき液が不安定

になり液が分解する。

【0011】還元促進剤としては、フェニル化合物を使用し、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、カテコール、ピロガロール、アミノフェノール、あるいはフェニレンジアミン等を使用することが好ましく、フェニル化合物の濃度は、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ～ $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の範囲で使用することが好ましい。フェニル化合物濃度が $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 未満では、金析出速度が著しく遅く、 $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ を超えると、めっき液が不安定になり液が分解する。

【0012】金塩もしくは金酸塩と亜硫酸塩及びチオ硫酸塩からなるアルカリ性の溶液には、金イオンとして、亜硫酸金塩あるいは塩化金酸塩、金の錯化剤として、亜硫酸塩及びチオ硫酸塩、pHを調整するための水酸化物を使用する。亜硫酸金塩には、亜硫酸金ナトリウムや亜硫酸金カリウム、塩化金酸塩には、塩化金酸ナトリウムや塩化金酸カリウムを使用し、金の濃度は、金イオンとして $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ～ $2.5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の範囲で使用することが好ましい。金イオン濃度が $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 未満では、補充効率が低く、経済的でない。金イオン濃度が $2.5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ を超えると、補充液が不安定になり液が分解する。

【0013】亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸カリウムを使用することが好ましく、亜硫酸塩の濃度は、 0.08 mol/l ～ 0.12 mol/l の範囲で使用することが好ましい。亜硫酸塩の濃度が 0.08 mol/l 未満では、金イオンに対し不足になり、めっき液が不安定になり液が分解する。また、 0.12 mol/l を超えると、金イオンが不足し、金析出速度が著しく遅くなる。チオ硫酸塩としては、チオ硫酸ナトリウムやチオ硫酸カリウムを使用することが好ましく、チオ硫酸塩の濃度は 0.01 mol/l ～ 0.60 mol/l で使用することが好ましい。チオ硫酸塩濃度が 0.01 mol/l 未満では、金イオンに対し不足になるため、めっき液が不安定になり液が分解する。また、 0.60 mol/l を超えると、金イオンが不足し、金析出速度が著しく遅くなる。

【0014】水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを使用することが好ましく、水酸化物によりpHを9～13で使用することが好ましい。pHが9未満あるいはpHが13を超えると、補充液が不安定になり液が分解する。

【0015】還元剤と還元促進剤と酸を含む補充液は、還元剤として、尿素系化合物、還元促進剤として、フェニル化合物、酸として、無機酸を使用する。

【0016】尿素系化合物としては、チオ尿素、メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素を使用することが好ましく、尿素系化合物の濃度は、 $2.6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ～ 2.6 mol/l の範囲で使用することが好ましい。尿素系化合物の濃度が $2.6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 未満では、補充効率が低く、経済的でない。 2.6 mol/l を超える

と、めっき液の温度が15℃以下に下がった場合、再結晶化しめっき液の保存管理が難しい。

【0017】フェニル化合物としては、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、カテコール、ピロガロール、アミノフェノール、フェニレンジアミン等を使用することが好ましく、フェニル化合物の濃度は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ～ 1.0 mol/l の範囲で使用することが好ましい。フェニル化合物濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 未満では、補充効率が低く、経済的でない。 1.0 mol/l を超えると、めっき液の温度が15℃以下に下がった場合、再結晶化しめっき液の保存管理が難しい。

【0018】無機酸としては、塩酸あるいは硫酸を使用することが好ましく、無機酸によりpHを1～4で使用することが好ましい。pH1未満では、液特性に変化はないが効果に変化が無く経済的ではない。pH4を超えると、補充液が不安定になり液が分解する。

【0019】連続に濾過処理する方法として、槽中の液の容積に相当する容積を濾過した時を1ターンとし、1ターン～26ターン/hの能力がある濾過機を使用することが好ましく、1ターン/h未満では、濾過による金微粒子の回収速度より、金微粒子増加速度が大きいため、めっき液が分解する。また、26ターン/hを超えると、液の循環速度が速すぎるため、良好な金めっき皮膜が得られない。

【0020】本発明の無電解金めっき方法は、液温50℃～95℃で使用することができる。液温50℃未満では金析出速度が著しく遅く、95℃を超えるとめっき液が不安定になり液が分解する。本発明の無電解金めっき方法は、銅上にニッケル3μm、置換金0.05μmのめっきを施した後、金めっきを行うと、1時間当たり0.4～4μmの金皮膜が得られる。さらに、金2.5g/lの無電解金めっき液において、金2.5g消費した時点を1ターンとした場合、20ターン連続めっきした場合でもめっき液が不安定になることはなく、良好な結果が得られる。

【0021】

【実施例】

実施例

15cm×15cmの銅張積層板を被めっき材とし、この被めっき材を脱脂・ソフトエッチング・酸洗し、無電解ニッケルめっき用置換パラジウム触媒SA-100

(日立化成工業株式会社製、商品名)に25℃・2分間浸漬し、水洗し、無電解ニッケルめっき液NIPS-100(日立化成工業株式会社製、商品名)に80℃・15分間浸漬し、銅上に厚さ3μmのニッケル皮膜を形成した。次に、置換金めっき液HGS-100(日立化成工業株式会社製、商品名)に80℃・10分間浸漬し、ニッケル皮膜上に厚さ0.05μmの置換金皮膜を形成した。この被めっき材を表1に示す組成の無電解金めっき液70℃・5Lに浸漬し、連続してめっき処理を行

い、めっき液の安定性を調べた。その際、濾過方法として、槽中の液5 L全てを濾過した時を1ターンとし、5ターン/hの濾過処理を行った。また、表2に示す補充液により金及びその他の成分の補給を行い、金濃度2.5 g/lの無電解金めっき液において、金2.5 g消費した時点を1ターンとし、金2.5 g補給に対し、補充液Aを200 ml補給した、補充液Bを60 ml補給した。20ターンまで処理した結果、液の分解は起こらず、安定に使用することができた。

【0022】比較例

*10

組 成	濃 度
塩化金酸カリウム	$1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
亜硫酸ナトリウム	0.12 mol/l
チオ硫酸ナトリウム	0.06 mol/l
四ほう酸カリウム四水和物	0.06 mol/l
2 N塩酸	pH 7.0
メチルチオ尿素	$1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
メチルヒドロキノン	$2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

【0024】

※ ※【表2】

表2 補充液の組成及び濃度

補充液	組 成	濃 度
A	塩化金酸カリウム	0.06 / l
	亜硫酸ナトリウム	0.08 mol/l
	チオ硫酸ナトリウム	0.06 mol/l
	水酸化ナトリウム	pH 12
B	メチルチオ尿素	0.12 mol/l
	メチルヒドロキノン	0.1 mol/l
	2 N塩酸	pH 1

【0025】以上、本発明の無電解金めっき方法は、金イオンの供給源として亜硫酸金塩、もしくは塩化金酸塩、金の錯化剤として亜硫酸塩、チオ硫酸塩、緩衝剤としてほう酸塩、還元剤として尿素系化合物、還元促進剤としてフェニル化合物、pH調整剤を含む非シアン、且つ中性無電解金めっき液を連続処理する方法において、1ターン/hから26ターン/hの連続濾過処理を行う

*実施例と同様に置換金皮膜を形成した後、表1に示す組成の無電解金めっき液70℃・5 Lに浸漬し、連続してめっき処理を行い、めっき液の安定性を調べた。また、実施例と同様に表2に示す補充液により、金及びその他の成分の補給を行った。但し、濾過処理は全く行わなかった。その結果、0.2ターン処理後、液中に金粒子が発生し、0.4ターン後、液が分解した。

【0023】

【表1】

ことにより、20ターン以上の液安定性を保つことができる。

【0026】

【発明の効果】以上に説明したとおり、本発明によって、連続に使用した場合でも液安定性の良い無電解金めっき方法を提供することができる。